

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179931
(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/02
C08J 3/20
C08J 7/00
C08K 3/08

(21)Application number : 2001-002447

(71)Applicant : KOREA INST OF SCIENCE & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 10.01.2001

(72)Inventor : WON JONOKU
KAN YONSU
CHON BOMUSOKU
YUN YOSAN

(30)Priority

Priority number : 2000 200072958 Priority date : 04.12.2000 Priority country : KR

(54) POLYMER COMPOSITE MATERIAL CONTAINING METAL PARTICLE OF NANOMETER-ORDER SIZE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer composite material containing metal particles of nanometer-order size to be used as an optical, electrical or magnetic functional material by uniformly dispersing metal particles of nanometer-order size in a polymeric substance, and its manufacturing method.

SOLUTION: The manufacturing method of the polymer composite material containing metal particles of nanometer-order size comprises a step of dispersing on the molecular level at least one metal precursor in a matrix composed of a polymeric substance and a step of reducing the metal precursor to meal to fix by irradiating the matrix containing the metal precursor dispersed on the molecular level with light rays. The polymer composite material is manufactured by the method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179931

(P2002-179931A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51) Int.Cl.
 C 08 L 101/02
 C 08 J 3/20
 CEZ
 7/00 304
 C 08 K 3/08

識別記号
 F I
 C 08 L 101/02
 C 08 J 3/20
 7/00
 C 08 K 3/08

テマコード(参考)
 4 F 070
 C E R B 4 F 073
 C E Z B 4 J 002
 304

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-2447(P2001-2447)

(22)出願日 平成13年1月10日(2001.1.10)

(31)優先権主張番号 P-2000-72958

(32)優先日 平成12年12月4日(2000.12.4)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 595001181

コリア インスティチュート オブ サイエンス アンド テクノロジ
大韓民国、ソウル、スンブック、ハウエウルコクドン39-1

(72)発明者 ウォン ジョンオク

大韓民国、ソウル、ソンブック、ハウオルゴッドン 39-1、KIST アパート
B-305

(74)代理人 100104547

弁理士 栗林 三男

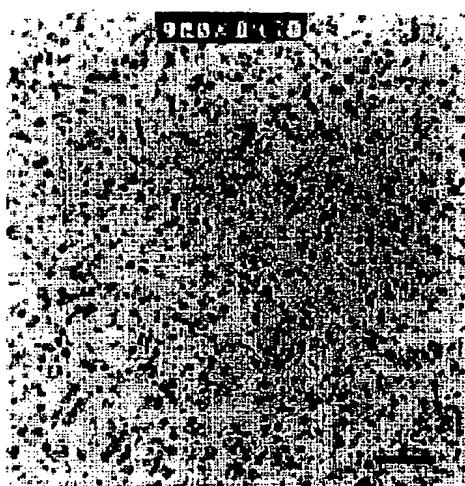
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、ナノメーター単位のサイズを有する金属粒子を高分子物質内に均一に分散させることにより、光学的、電気的、磁気的機能性材料として用いられるようとするナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材及びその製造方法に関する。

【解決手段】本発明は、少なくとも一種以上の金属前駆体を分子水準で高分子物質により成されたマトリックスに分散させる段階と、分子水準で分散された金属前駆体を含んだマトリックスに光線を照射し前記金属前駆体を金属へと還元させ固定させる段階とで成されることを特徴とするナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材製造方法と該方法で製造された素材を提供する。



(2) 002-179931 (P2002-0J 機

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の金属前駆体を高分子物質により成されたマトリックスに分子水準で分散させる段階と、分子水準で分散された金属前駆体を含んだマトリックスに光線を照射し前記金属前駆体を金属へと還元させ固定させる段階とを含むことを特徴とするナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項2】 前記マトリックス素材は、光線が照射されると電子が励起し $\pi \rightarrow \pi^*$ 転移又は $n \rightarrow \pi^*$ 転移して活性ラジカルの形成される官能基を有する高分子物質と、前記高分子と相溶性のある無機物の内いずれか一種とあることを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項3】 前記マトリックス素材は、カルボニル基と孤立対電子(lone-pair)構造の原子を含むヘテロ原子(heteroatom)及びこれらの官能基を含む共重合体の内選択されたことを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項4】 前記マトリックス素材は、その分子構造が線形、非線形、デンドリマー、ハイパー・ブレンチ高分子の内少なくともいずれか一種が選択された高分子構造であることを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項5】 前記マトリックス素材は、ポリプロピレン、双軸延伸ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリル酸、ポリアミド6、ポリエチレンテレフタル酸、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリブチレン、ポリベンタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタル酸、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-プロピレンターポリマー、ポリオキサゾリン、ポリエビレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドンとそれらの誘導体の内選択された少なくともいずれか一種であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の内いずれか一項に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項6】 前記金属前駆体は、微細金属粒子のイオンを出すことの出来る金属塩を用いることを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項7】 前記金属前駆体は、Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Gd, Ti, Zr, Si, In元素、前記元素の金属間化合物(Intermetallic compound)、前記元素の内の2成分の合金、前記元素の内の3成分の合金、前記元素の内少なくとも一つを追加として含みながらバリウムフェライト及びストロンチウムフェライトを除いたFeの酸化物で成された群にて選択された金属塩の内少なくとも一種であることを特徴とする請求項

1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項8】 前記光線は紫外線と可視光線との内いずれか一つの光線を用いることを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項9】 前記金属前駆体の量は、用いる高分子マトリックスの基本官能基単位のモル比で1:100から2:1(金属モル:マトリックス官能基モル)までの量を含むことを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項10】 前記金属前駆体をマトリックスに分散させる方法はマトリックスを溶媒を用いて溶解させるか又は溶融させて、金属と前記金属を含む化合物を添加し前記金属をイオン化することにより、金属前駆体をマトリックスに均一な分布に分散させることを特徴とする請求項1に記載のナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材の製造方法。

【請求項11】 請求項1の方法により製造されたことを特徴とするナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材及びその製造方法に係り、より詳しくは、ナノメーター単位のサイズを有する金属粒子を高分子物質内に均一に分散させることにより、光学的、電気的、磁気的機能性材料として用いられるようにしたナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、ナノメーター単位のサイズを有する金属又は半導体の粒子、即ち、ナノ粒子(nano-particles)は非線形光学効果を示すため、ナノ粒子が重合体又はガラスのマトリックス(Matrix)に分散されている複合材料は光機能性材料として注目を浴びてきた。又、磁性特性を有するナノ粒子は電磁気貯蔵媒体として用いられるなど多くに応用されている。

【0003】このような複合材料を製造する一つの例として、真空沈着、スパッタリング(sputtering)、CVD、ゾルゲル方法などにより製造されたナノ粒子を温度を高め溶かした高分子融解又は適当な溶媒に溶かし製造した高分子溶液と混合し高分子マトリックス内に分散させる方法が知られている。

【0004】既存のナノ粒子分散マトリックスシステムは、ナノ粒子の表面エネルギーが高いため生ずる付加的なナノ粒子の状態変化と共に、ナノ粒子がマトリックス内に分散される時凝集物を形成し易く、例えば非線形光学などに用いるにおいては光散乱を誘発するなど複合材料として満足し難いものであった。

【0005】微細粒子の特性は有限サイズ(finite size)効果により塊状態とは異なる特性を有する。単分散状であり原子価が0価であるナノメーターサイズの金属粒子を生産する為の試しが、安定性のある様々な物理的、科学的合成経路、例えばスパッタリング、金属蒸着、研磨、金属塩還元及び中性有機金属前駆体分解などを通して行われてきた。

【0006】従来の方法により製造された金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、プラチナ(Pt)などのような転移金属の粒子は凝集された粉末形態であるか大気に敏感であり非可逆的に凝集される傾向がある。

【0007】このような大気敏感性は多量の物質がある場合安定性の問題が起り、工程の際、高価な空気遮断処理手順を採用せず最終製品が密封詰められなかった場合、その間の酸化により崩壊される結果をもたらすため問題となる。

【0008】粒子の非可逆的凝集は、粒子のサイズ分布を調節するための別途の分離工程を必要とし、磁気記録応用分野などに必須的な柔らかく薄いフィルムの形成を妨げる。尚、該凝聚体は、触媒作用のための化学的に活性である表面積を減少させ、生化学的標識、分離、薬品伝達応用分野に必須的な溶解度を大きく制限する。

【0009】前記の如くの理由により、粒子次元の正確な制御や単分散状のナノ粒子を製造することはナノ物質の技術的な応用分野において重要な目標となり、機械的な研磨、金属蒸着縮合、レーザー削磨(laser ablation)、電気スパーク腐食のような物理的な方法と、金属塩の溶液状態の還元、金属カルボニル前駆体の熱分解、そして電気化学的なめっきを含んだ化学的方法により製造されている。

【0010】このような物理的又は化学的な工程の内、あるものは適当な安定剤として伝達流体又は適当な安定剤を含んだ伝達流体を、蒸気状態から集積された金属粒子の存在下で、直接的にマトリックスと複合化させる工程の際、非相溶性及び永久凝集性が生じるため既存の技術を必要な水準まで改善させることは難しかった。

【0011】さらに、金属粒子が如何に難しく単分散状に製造されたとしても高分子マトリックス内に分散させる過程において、高分子マトリックスとの相溶性、界面欠陥(defects)、又は製造された粒子間の凝集性などの問題により既存の技術を必要な水準まで改善させることは難しかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は前記の如くの従来の技術の問題点を勘案し案出されたもので、その目的は金属ナノ粒子がマトリックス内に永久的な凝集無しに均一に分散された状態を維持させるナノ单

位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材及びその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、ナノ単位サイズを有する粒子の製造と複合化との個別工程をインサイチューにし前記複合材料を容易に製造することの出来る単純方法を提供することにあり、本発明のさらに他の目的は既存の複合素材内の金属粒子装入量の限界を克服し、金属粒子の装入量を分子水準にて調節する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、本発明は少なくとも一種以上の金属前駆体を高分子物質により成されたマトリックスに分子水準で分散させる段階と、分子水準で分散された金属前駆体を含んだマトリックスに光線を照射し前記金属前駆体を金属へと還元させ固定させる段階とを含むことを特徴とするナノ単位サイズの金属粒子の含まれた高分子複合素材製造方法と該方法により製造された素材を提供する。

【0015】前記マトリックス内にAu, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Fe, Ni, Mn, Sm, Nd, Pr, Gd, Ti, Zr, Si, In元素、前記元素の金属間化合物(Intermetallic compound)、前記元素の内の2成分の合金、前記元素の内の3成分の合金、バリウムフェライト及びストロンチウムフェライト以外の前記元素の内少なくとも一つを追加して含むFeの酸化物で成された群の内選択された金属の前駆体を溶融又は溶媒を用いることにより、金属前駆体がマトリックスとの引力により分子水準で均一に分散されるようになり、インサイチュー状態を維持するようにする。

【0016】本発明にて用いられるマトリックスは、可視光線(400~700nm)と紫外線(70~300nm)のエネルギーを有する光を受けると電子が励起され $\pi \rightarrow \pi^*$ 転移又は $n \rightarrow \pi^*$ 転移が可能となる官能基を有する高分子又は前記の如くの高分子と相溶性のある無機物などを含む。

【0017】これらを詳しく説明すると、電子を有する二重結合や、三重結合又はこれらが共存する共役(conjugate)電子らは200~750nm領域の波長のエネルギーを吸収すると $\pi \rightarrow \pi^*$ 転移をし、カルボニル基の酸素のように孤立対電子(lone-pair)を有する官能基は $n \rightarrow \pi^*$ 転移が可能となる。

【0018】光が照射され電子の転移が起こると、構造(conformation)が変化するか結合(bonding)が壊れる。下記の表1に転移が起こる官能基とその転移を起こす波長値を示したが本発明がこれに限定されるものではない。

【0019】

【表1】

(4) 002-179931 (P2002-; 31

化合物	λ_{abs}	化合物	λ_{max}
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 (n \rightarrow \pi^*)$	270
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	218	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 (\pi \rightarrow \pi^*)$	187
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	220	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_3 (n \rightarrow \pi^*)$	324
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	270	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_3 (\pi \rightarrow \pi^*)$	219
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	312	$\text{CH}_3=\text{CHCOCH}_3$	219
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	343	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	224
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	370	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	235
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	393	$\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_3$	220
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	415	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_3$	223.5
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_3$	226	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	227
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} (\text{trans})$	295	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} (\text{cis})$	280
Styrene	244, 282	Sulfide	~210, 230
C=O in carboxylic acid	200~210	Acid chloride	235
Nitrile	160	Alkyl bromid, iodides	250~260

光により電子が励起され結合が壊れるとラジカルという活性物質が生成されるのだが、このラジカルが金属イオンに電子を与え金属イオンが還元し金属になる。

【0020】本発明にて用いられるマトリックスは、ポリプロピレン、双軸延伸ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリル酸、ポリアミド6、ポリエチレンテレフタル酸、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリブチレン、ポリベンタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタル酸、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-プロピレンターポリマー、ポリオキサゾリン、ポリエビレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドンとこれらの誘導体の内選択されたものを用いる。

【0021】又、マトリックス素材として用いられる高分子は、紫外線-可視光線(UV-VIS)領域の波長で光を吸収し電子が励起されると結合が壊れラジカル(Radical)が形成される官能基を一種又は二種以上有するものを用いることが出来るが、カルボニル(carbonyl)基、孤立対電子(lone pair)原子を有するグループが最も望ましい。

【0022】そして、高分子の分子構造が線形、非線形、デンドリマー、又はハイパー-ブレンチ高分子構造を有するものか、前記多くの構造を有する高分子の内互いに異なる構造を有する高分子を二種以上混合したブレンド(blend)高分子を用いることが出来る。

【0023】本発明において、前記金属前駆体の量は、用いる高分子マトリックスの基本官能基単位のモル非で、1:100から2:1(金属モル:マトリックス官能基モル)までの量を含んで成されるが、金属モルとマトリックス官能基モルの比率が1:100より小さないと、高分子マトリックス内に含まれた金属粒子の量が少

なすぎて金属-高分子の特定の性質を示さず、又そのモル比が2:1以上になると金属粒子の量が多くてマトリックスがフリースタンディング(free-standing)なフィルムを形成することが出来ないためである。

【0024】図1に図示されている複合材料の構造は、高分子マトリックス内に銀(Ag)粒子が均一に分散されているフィルム形態だが、複合材料の用途によって適合なマトリックスを選択する。

【0025】図1に選択されたマトリックスはポリビニルピロリドン(Poly vinyl pyrrolidone)であり、金属前駆体は AgBF_4 塩が選択され、平均粒子のサイズは数~数十ナノメーター範囲のナノ粒子が形成された。

【0026】図1に図示されている複合材料は次のとおり製造され得る。

【0027】まず、マトリックスを溶媒に溶かし、適当な比率の金属塩をマトリックスが解けている溶液に溶解又は均一に分散させる。

【0028】マトリックスと金属塩が均一に分散された溶液を支持体(この場合はガラス板)にコーティングしフィルムを形成する。溶媒を除去しフリースタンディング(free-standing)フィルムを得てから、得られたフィルムに紫外線を照射し金属塩を金属へと還元させる。

【0029】得られた複合材料は高分子マトリックスが金属塩同士に凝集するのを妨げるため、そのサイズが一定で分子単位に分散されている形態の複合材料フィルムを得ることが出来る。

【0030】既存のナノメーター粒子サイズの金属が分散された複合材料は、ナノメーターサイズの金属粒子を製造した後マトリックス内に分散する方法により得られる。

【0031】既存の方法は、ナノメーターサイズの粒子分布が一定に得られたとしても、マトリックスに分散さ

(5) 002-179931 (P2002-331)

れる工程において粒子間の引力や、マトリックスとの相溶性の問題、又は工程の際発生する熱や圧力などの条件によりそれぞれの粒子が均一に分散されるよりは粒子同士の凝集が生じる問題点があった。

【0032】本発明においては、インサイチュー(*in-situ*)方法により金属前駆体が分子水準で分散されているマトリックス内にて粒子を生成させるため凝集物(agglomeration)の無い金属複合材料が得られる利点がある。

【0033】本発明による複合材料は金属ナノ粒子の存在により非線形光学特性を示し、光の相、強さ又は周波数を調節するための一つの要素として用いることが可能となる。尚、金属ナノ粒子の含量が高く光学部材の敏感性が増加される。これは凝集物の無いナノ金属複合材の特性であることが知られている。

【0034】それぞれの量が異なったフィルムを制作することが出来るため、適正のナノ粒子を含む領域の厚さと隣接した金属ナノ粒子間の距離を適合に調節すれば、遠紫外線からX線に相応する波長を有する放射線に対する回折格子として適合に用いることが出来る。又、金属の磁気的性質を用いてデーター貯蔵媒体として用いることも可能となる。

【0035】尚、マトリックスの性質を調節することにより、金属ナノ粒子の非線形光学効果とマトリックスの特性(例えば、電気伝導性)などを用いる各種の適用分野に用いることができ、金属ナノ粒子が触媒活性を有する場合複合材料は、触媒成分が耐熱性マトリックスにより支持される触媒として用いることが出来る。

【0036】

【発明の実施の形態】次の実施例において本発明を詳しく述べる。

【0037】1. 実施例1~4

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Alldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。

【0038】製造した溶液にPOZの基本単位であるカルボニル(carbonyl)のモル比対Ag塩のモル比値が1:1になる AgCF_3SO_3 を添加し分子水準で分散させる。製造された高分子-銀塩溶液をガラス板の上に200μmの厚さにコーティングしてから溶媒を除去し高分子-銀塩フィルムを製造する。

【0039】製造された高分子銀塩フィルムを空気中で紫外線ランプで照射する。各試料に対する電気表面伝導度を測定しその値を下記の表2に示した。尚、金属粒子のために感知されるプラズモンピーク(plasmon peak)を紫外線-可視光線(UV-VIS)スペクトロメーターを用いて測定しこれを図2に示した。

【0040】

【表2】

	紫外線照射時間(hr)	表面イオン伝導度(Ω/cm)
比較例1	0	0
実施例1	2	0.007
実施例2	3	0.007
実施例3	5	0.008
実施例4	7	0.01

【0041】2. 実施例5~6

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Alldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液に高分子の基本単位であるカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になる AgCF_3SO_3 を添加し分子水準で分散させる。

【0042】製造された高分子-銀塩溶液をガラス板の上に200μmの厚さでコーティングし溶媒を除去して高分子-銀塩フィルムを製造する。製造された高分子-銀塩フィルムを窒素中で紫外線ランプで照射する。各試料に対する電気表面伝導度を測定しその値を次の表3に示した。又金属粒子により感知されるプラズモンピーク(plasmon peak)を紫外線-可視光線(UV-VIS)スペクトロメーターを用いて測定しこれを図3に示した。

【0043】

【表3】

	紫外線照射時間(hr)	表面イオン伝導度(Ω/cm)
比較例1	0	0
実施例5	3	0.006
実施例6	7	0.008

【0044】3. 実施例7

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Alldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が10:1になる AgCF_3SO_3 を添加し分子水準で分散させる。

【0045】製造された高分子-銀塩溶液をガラス板の上に200μmの厚さでコーティングし溶媒を除去して高分子-銀塩フィルムを製造する。製造された高分子-銀塩フィルムを空気中で紫外線ランプで照射し複合薄膜を製造する。

【0046】4. 実施例8

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Alldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が4:1になる AgCF_3SO_3 を添加し分子水準で分散させる。

【0047】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均10nmであ

(6) 002-179931 (P2002-贈機)

り凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0048】5. 実施例9

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Aldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0049】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均9nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0050】6. 実施例10

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Aldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgNO₃を添加し分子水準で分散させる。

【0051】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均10nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0052】7. 実施例11

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ; 分子量は 5×10^5 、Aldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造した溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgClO₄を添加し分子水準で分散させる。

【0053】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均9.5nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0054】8. 実施例12

ポリビニルピロリドン(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 分子量は 1×10^6 、Polyscience社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgCF₃SO₃を添加し分子水準で分散させる。製造された高分子-銀塩溶液をガラス板の上に前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。

【0055】9. 実施例13

ポリビニルピロリドン(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 分子量は 1×10^6 、Polyscience社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0056】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均9.5nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。結果は図1に示した構造を有する。

【0057】10. 実施例14~17

ポリビニルピロリドン(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 分子量は 1×10^6 、Aldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が2:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0058】製造された高分子-銀塩溶液をガラス板の上にコーティングし前記実施例1のような方法で紫外線を時間によって照射し複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均9.5nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。各試料に対する表面伝導度を次の表4に示した。

【0059】

【表4】

	紫外線照射時間(hr)	表面イオン伝導度(Ω/cm)
比較例2	0	0
実施例14	0.17	9×10^{-3}
実施例15	0.5	5×10^{-4}
実施例16	1.75	2.37×10^{-3}
実施例17	4	3.37×10^{-3}

【0060】11. 実施例18

ポリビニルピロリドン(Poly vinyl pyrrolidone, PVP; 分子量は 1×10^5 、Aldrich社製品)を水に20重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が4:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0061】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均10nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0062】12. 実施例19

ポリエチレンオキサイド(Poly ethylene oxide; 分子量は 1×10^6 、Aldrich社製品)を水に2重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液に高分子の基本単位である酸素のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0063】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均10nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0064】13. 実施例20

ポリエチレンオキサイド(Poly ethylene oxide; 分子量は 1×10^6 Aldrich社製品)を水に2重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が4:1になるAgBF₄を添加し分子水準で分散させる。

【0065】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記

(7) 002-179931 (P2002-*複数)

実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均12nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0066】14. 実施例21

ポリエチレンオキサイド(Poly ethylene oxide; 分子量は 1×10^6 、Aldrich社製品)を水に2重量%に溶かし高分子溶液を製造する。製造された溶液にカルボニル(carbonyl)のモル比対銀塩のモル比値が1:1になるAgCF₃SO₃を添加し分子水準で分散させる。

【0067】製造された高分子-銀塩溶液を用いて前記実施例1のような方法で複合薄膜を製造する。高分子マトリックス内に製造された銀のサイズは平均10nmであり凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0068】15. 実施例22

第3世代スターバースト(starburst)デンドリマー(ポリアミドアミン; 分子量6909, Aldrich社製品)を末端アミン基を基準にしてHAuCl₄をモル比で8:1になるよう水溶液を作り、これをポリビニルピロリドンの20重量%溶液に混ぜ、デンドリマー内に金塩を浸透させ高分子とよく混ぜ合わせ、前記実施例1の方法で膜を製造し紫外線を照射して金属-高分子複合素材を製造する。

【0069】デンドリマー内部に浸透された金が還元され、デンドリマーに囲まれたため金属同士の凝集が生じなくなり、そのサイズが一定で均一に分散された複合素材を得ることが出来る。

【0070】TEMを通して測定したデンドリマー内部の金粒子のサイズは平均4nmであり、凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0071】16. 実施例23

第4世代スターバースト(starburst)デンドリマー(ポリアミドアミン; 分子量14279, Aldrich社製品)を末端アミン基を基準としてHAuCl₄をモル比で8:1に水溶液を作り、これをポリビニルピロリドンの20重量%溶液に混ぜ、デンドリマー内に金塩を浸透させ高分子とよく混ぜ合わせ、前記実施例1の方法で膜を製造し紫外線を照射して金属-高分子複合素材を製造する。

【0072】デンドリマー内部に浸透された金が還元され、デンドリマーに囲まれたため金属同士の凝集が生じなくなり、そのサイズが一定で均一に分散された複合素材を得ることが出来る。

【0073】TEMを通して測定したデンドリマー内部の金粒子のサイズは平均5nmで、凝集体無しに均一に分散された形態をしている。金の形成を金のプラズモンピーク(plasmon peak)を紫外線-可視光線(UV-VIS)吸収スペクトラムで測定し、その結果を図4に示した。

【0074】17. 実施例24

金属前駆体としてHAuCl₄を用いて前記実施例1のような方法で複合素材を製造した。TEMを通して測定した金粒子のサイズは平均10nmで凝集体無しに均一に分散された形態をしている。

【0075】18. 実施例25

金属前駆体としてHAuCl₄とAgBF₄を1:1モル比に混ぜた金属塩を用いて前記実施例1のような方法で複合素材を製造した。

【0076】19. 実施例26

金属前駆体としてFeCl₃金属塩を用いて前記実施例1のような方法で複合素材を製造した。

【0077】20. 実施例27

金属前駆体としてCoCl₂金属塩を用いて前記実施例1のような方法で複合素材を製造した。

【0078】

【発明の効果】前記の如く成された本発明は、既存の金属ナノ粒子製造及びナノ粒子をマトリックス内に分散させる二重の工程を簡単化すると共に、既存の複合材料工程の問題点であるナノ粒子間の凝集体形成の問題を金属粒子の前駆体を分子水準でマトリックス内に均一に分散させ最終形態(主としてフィルム形態)に製造し、インサイチュー(in-situ)で金属を光により還元させ、使用したマトリックスによって粒子のサイズを調節することができ、凝集の生じない複合素材を製造することができる。以上において本発明を特定の望ましい実施例を例として図示し説明したが、本発明は前記の実施例に限定されず本発明の精神を逸脱しない範囲内にて、当該発明の属する技術分野にて通常の知識を有する者により様々な変更と修正が可能であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1～3において得られた高分子マトリックス内に形成されたナノ粒子で成された複合素材の電子伝達マイクログラフ(TEM)映像。

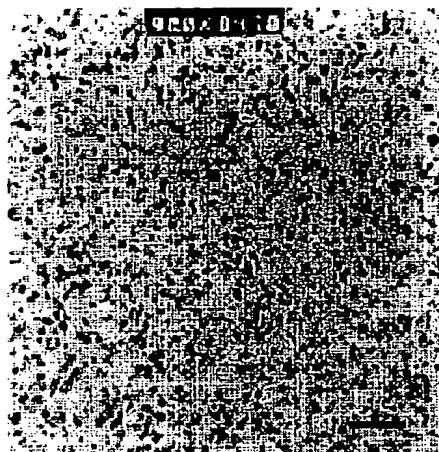
【図2】本発明の実施例1～4において製造されたナノメーターサイズのAg粒子を含む高分子マトリックス内のナノメーターサイズのAg粒子により検知されたプラズモンピークを示すスペクトラム。

【図3】本発明の実施例5～6において製造されたナノメーターサイズのAg粒子を含む高分子マトリックス内のナノメーターサイズのAg粒子により検知されたプラズモンピークを示すスペクトラム。

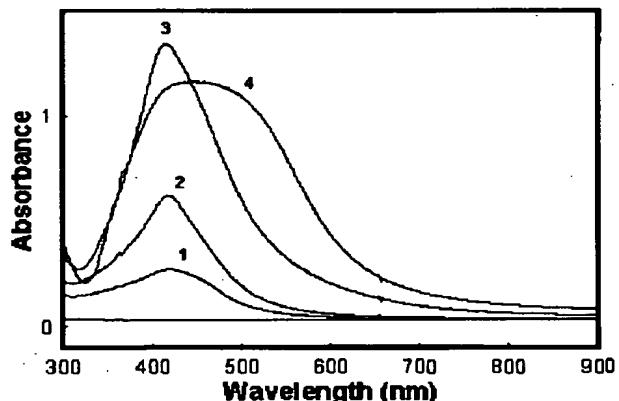
【図4】本発明の実施例2～4において製造されたナノメーターサイズのAu粒子を含む高分子マトリックス内のナノメーターサイズのAu粒子により検知されたプラズモンピークを示すスペクトラム。

(8) 002-179931 (P2002-031

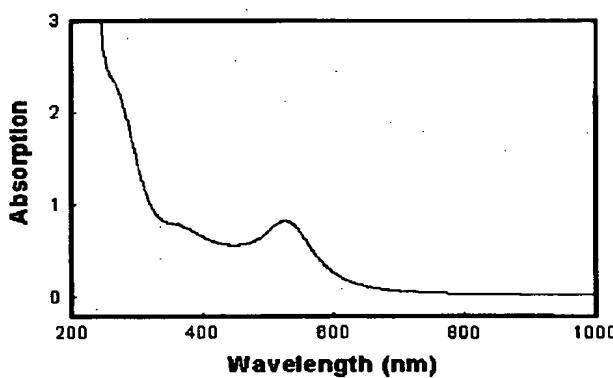
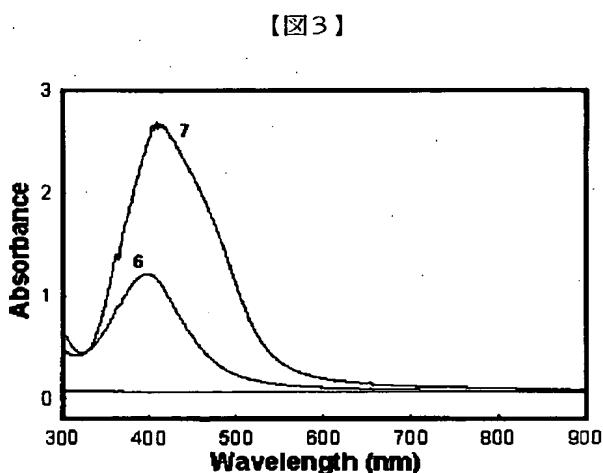
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 カン ヨンス
大韓民国、ソウル、ノウォンク、チュンゲ
ボンドン、ライフ アパート 110-101

(72)発明者 チョン ボムソク
大韓民国、ソウル、ソンブック、ハウオル
ゴッドン 39-1、KIST アパート
A-202

(72)発明者 ユン ヨサン
大韓民国、ソウル、ソンブック、ハウオル
ゴッドン 39-1、KIST ドミトリー

!(9) 002-179931 (P2002-chE毅械

F ターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AA15 AA16 AA18
AA22 AA32 AA38 AA40 AA47
AA50 AA52 AA54 AA56 AA72
AC06 AD10 FA03 FA04 FB09
4F073 AA32 BA07 BA08 BA09 BA10
BA13 BA18 BA19 BA20 BA23
BA24 BA26 BA27 BA29 BA34
BA52 BB01 CA45
4J002 AA031 BB031 BB051 BB121
BB151 BB171 BC031 BD041
BG061 BJ001 BL021 CF061
CF071 CG001 CH021 CL011
CM021 DA066 DA076 DA086
DA116 DC006 DE116 FA086
GP00 GT00